

На правах рукописи

ШАКИРОВ Тимур Мусавирович

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОДЕЛЬНЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ РАСПЛАВОВ ЦЕПЕЙ ФРЕНКЕЛЯ В ОБЪЕМЕ
И В СИСТЕМАХ С ПРОСТРАНСТВЕННЫМИ
ОГРАНИЧЕНИЯМИ

Специальность: 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Казань – 2012

Работа выполнена на кафедре физики молекулярных систем
ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Фаткуллин Наиль Фидаиевич

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией теории и
компьютерного моделирования Института высокомолекулярных соединений
РАН Даринский Анатолий Анатольевич

кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики Казанского
государственного архитектурно-строительного университета
Хакимов Айдар Масгутович

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО "Челябинский государственный
университет", г. Челябинск

Защита состоится «24» мая 2012 г. в 14 час. 40 мин. на заседании
диссертационного совета Д 212.081.15 при Казанском (Приволжском)
федеральном университете по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская, д. 16а

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке имени
Н.И. Лобачевского Казанского (Приволжского) федерального университета

Автореферат разослан «__» апреля 2012 г.

Учёный секретарь

диссертационного совета



Ерёмин М. В.

Актуальность темы

Динамика линейных полимеров – длинных молекул, состоящих из огромного числа химически связанных мономерных звеньев – активно развивающаяся область физики конденсированного состояния. Современный интерес к физике полимеров связан, с одной стороны, с необходимостью описания различных свойств полимерных расплавов, связанных с реологией, нейтронным рассеянием, ядерным магнитным резонансом, диэлектрической релаксацией и т.д., новый импульс изучению которых придали исследования свойств полимерных систем в пористой среде, а с другой с необычностью полимерной системы как объекта исследования: каждая макромолекула составлена из огромного числа атомов, что позволяет применять даже к одной цепи статистические методы, при этом влияние окружающих цепей также не может быть пренебрежимо малым, так как при больших, по молекулярным меркам, размерах полимерной цепи близкие молекулы взаимодействуют в течение длительного времени, что не может не отразиться на их динамике. Помимо этого, в последнее время появились достаточно обширные экспериментальные данные, указывающие на существенное изменение динамики полимерных расплавов в пористых системах на достаточно высоких частотах, когда большая часть полимерных сегментов не имела короткодействующего контакта со стенками пор.

Предметом исследования в настоящей работе является динамика модельных полимерных цепей с негауссовым распределением вектора, соединяющего концы сегментов в пространстве без ограничений и в пористой среде. В отличие от динамики модельных расплавов гауссовых цепей, динамика расплавов негауссовых цепей исследована в небольшом числе работ, а влияние ограничений на динамические свойства полимерного расплава, несмотря на большое число экспериментальных работ, с теоретической точки зрения исследовано вне рамок предельных случаев слабо и требует дальнейшего изучения.

При огрубленном теоретическом рассмотрении полимерной цепи традиционно предполагается, что все сегменты макромолекулы имеют одинаковое гауссово распределение. Это предположение лежит в основе первой успешной теоретической модели динамики полимеров – модели Рауза [1]. Она хорошо описывает динамические свойства расплавов полимеров с относительно небольшой молекулярной массой, что подтверждают экспериментальные данные и компьютерное моделирование [2-13]. При этом сегмент в модели Рауза обычно сопоставляется участку реальной полимерной молекулы, среднеквадратичное расстояние между концами которого имеет порядок 5–20 Å [2]. Столь короткий участок макромолекулы достаточно жесток даже в случае гибкоцепных полимеров, поэтому распределение его концов может сильно отличаться от гауссового, что противоречит базовому предположению модели Рауза, что ставит вопрос о причинах успешности модели Рауза в описании результатов реальных и компьютерных экспериментов и требует специального исследования роли негауссовости распределения сегментов в динамике полимерной цепи.

Динамика полимерных систем, ограниченных стенками узких каналов, пор и т.п., в последнее время стала предметом интенсивных исследований [14-27]. В большой степени эти исследования стимулированы необычными высокочастотными свойствами скорости ядерной спин-решеточной релаксации, впервые экспериментально наблюдавшимися в работах [16,17,24,28] в экспериментах по исследованию частотной зависимости скорости спин-решеточной релаксации полимерных расплавов в пористых системах. Суть описанного в [16,17,24,28] эффекта, названного авторами эффектом корсета, состоит в качественном изменении закона дисперсии скорости спин-решеточной релаксации полимерного расплава в пористой среде по сравнению с аналогичной зависимостью в свободном пространстве. Важной особенностью эффекта корсета является то, что он наблюдается на высоких частотах, соответствующих коротким временам, на которых среднеквадратичное смещение сегментов гораздо меньше характерного диаметра пор, причем

отличие от закона дисперсии свободного расплава сохраняется и для достаточно широких пор, характерный размер которых в несколько раз превышает характерный размер полимерного клубка. На основе этого авторы [16,17,24,28] предполагают, что взаимная непересекаемость полимерных цепей и малая сжимаемость полимерного расплава приводят к специфическому коллективному эффекту, который состоит в том, что полимерные сегменты посредством быстро распространяющихся акустических колебаний сканируют среду и реагируют на наличие непроницаемых стенок пор изменением характера тепловых флуктуаций по сравнению с обычным расплавом намного раньше, чем наступает непосредственный физический контакт со стенкой поры. Но сегодня это объяснение не является общепризнанным, и в литературе можно найти диаметрально противоположные суждения о возможности существования эффекта корсета. В работах, в которых отрицается существование эффекта корсета, полагается, что эффект ограничений со стороны стенок сводится лишь к пространственному ограничению сегментов, находящихся в непосредственном контакте со стенками [25,26]. Таким образом, для более глубокого понимания влияния ограничений на динамику полимерных систем необходимо разделение вкладов непосредственного взаимодействия со стенками и порожденных этим коллективных эффектов, если они существенны.

В высокочастотной области, соответствующей верхней границе наблюдения эффекта корсета, скорость спин-решеточной релаксации определяется в основном тепловыми флуктуациями взаимодействий спинов, принадлежащих одному и тому же сегменту цепи, удаленных на расстояние $1,5-2 \text{ \AA}$ друг от друга. В то же время при теоретическом рассмотрении и в компьютерных экспериментах используются огрубленные модели полимерной молекулы, размер минимальной единицы цепи в которых имеет порядок 10 \AA . В связи с этим неизбежно встает вопрос о принципиальной применимости огрубленных моделей при описании скорости спин-решеточной релаксации полимерных расплавов. До сих пор этот вопрос решался лишь качественно, без детального статфизического обоснования, что привело в некоторых случаях к

неверной трактовке и систематической переоценке вклада локальных флуктуаций в скорость спин-решеточной релаксации, например, в работах группы профессора А.Е. Рёслера [29-31].

Цель диссертационной работы – исследование изменений динамики модельных негауссовых цепей по сравнению с гауссовыми цепями в пространстве без ограничений, а также изучение влияния ограничения системы на ее динамику. В данном контексте под негауссовыми цепями понимаются цепи, составленные из сегментов, распределение векторов, соединяющих концы, которых не описывается гауссовым распределением. В качестве примера исследованы так называемые цепи Френкеля, в которых распределение векторов, соединяющих концы сегментов, определяется эффективным потенциалом пропорциональным квадрату отклонения длины сегмента от некоторого заданного значения.

Научная новизна и положения, выносимые на защиту.

1. Исследовано обобщение модели Рауза без использования постулата о гауссовом распределении вектора, соединяющего концы сегмента Куна. В безынерционном приближении начальные скорости затухания бинарных динамических корреляционных функций нормальных мод совпадают соответствующими скоростями модели Рауза при любом характере флуктуаций вектора, соединяющего концы сегмента Куна, что является следствием вириальной теоремы. Нелинейность обобщенных уравнений Рауза приводит к неэкспоненциальности затуханий высокочастотных нормальных мод и к сужению спектра эффективных времен релаксаций, причем низкочастотная граница спектра совпадает с границей классической модели Рауза. Полученные результаты качественно объясняют существенное различие длины сегментов Куна и Рауза, определяемой из статических и динамических экспериментов.
2. Методами компьютерного моделирования исследована динамика полимерных расплавов в прямых цилиндрических порах и в неограниченном объеме. Показана, принципиальная роль коллективных

эффектов в изменении высокочастотной динамики полимерных расплавов, ограниченных порой, по сравнению с расплавами в неограниченном пространстве. Наблюдаемый эффект является первым подтверждением, полученным в компьютерном моделировании, начальной стадии эффекта корсета.

3. На основе формализма проекционных операторов Цванцига-Мори получено выражение для вклада в скорость ядерной спин-решеточной релаксации, связанного с тепловыми флуктуациями нормальных мод Рауза. Проведенный анализ экспериментальных данных показал, что вид закона дисперсии скорости протонной спин-решеточной релаксации на частотах $10^6 - 10^8$ Гц главным образом определяется флуктуациями, связанными с раузовскими релаксационными модами, описывающими универсальные свойства полимерной цепи.

Научная и практическая значимость работы. Результаты диссертации могут быть использованы для дальнейшего развития теории динамики линейных полимеров, в том числе при исследовании динамических свойств полимерных систем, заключенных в пористые среды.

Личный вклад автора. Автор принимал участие в формулировке и постановке задач исследования, подготовке компьютерного моделирования и обработке его результатов, анализе экспериментальных данных. Обсуждение результатов и подготовка статей, написанных по итогам исследования, проводилась совместно с соавторами.

Апробация работы. Результаты работы были представлены в докладах на XV, XVI и XVII Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем», на международных конференциях «6th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems» (Roma, 2009), «International Soft Matter Conference 2010» (Granada 2010), «Theory and Computer Simulation of Polymers: New Developments. International Workshop» (Москва, 2010). Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ и

совместной программы DAAD и Министерства образования и науки РФ «Михаил Ломоносов II».

Публикации. Результаты настоящей диссертации опубликованы в трех статьях в журналах, входящих в список изданий рекомендованных ВАК, и в 8 сборниках статей и тезисов конференций.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы. Общий объём диссертации – 104 страницы, включая 14 рисунков, и список литературных ссылок, включающий 88 наименований.

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы, формулируются цели диссертации, дается общая характеристика работы и ее составных частей.

В первой, обзорной, главе приведены основные понятия физики полимеров и другие базовые понятия и описания методов, необходимые для дальнейшего изложения материала диссертации.

Вторая глава диссертации посвящена исследованию влияния негауссовости флуктуаций длины сегмента на динамику полимерной цепи. В этой главе предложена модификация модели Рауза, не опирающаяся на предположение о гауссовом распределении концов сегментов. Для этого на основе формально точного микроскопического описания получены уравнения движения для выделенных атомов, положение которых в пространстве огрублено отражает конформацию макромолекулы:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{r}}_n(t) = & \frac{k_B T}{\zeta} \left\langle \frac{1}{b^2} \right\rangle (\mathbf{r}_{n+1}(t) + \mathbf{r}_{n-1}(t) - 2\mathbf{r}_n(t)) - \\ & - \frac{k_B T}{\zeta} (\delta\alpha_n \mathbf{b}_n(t) - \delta\alpha_{n-1} \mathbf{b}_{n-1}(t)) + \frac{1}{\zeta} \mathbf{F}_n^L(t) \end{aligned} \quad (1)$$

где

$$\delta\alpha_n(t) = \frac{1}{b_n} \frac{\partial}{\partial b_n} \ln w(b_n) - \left\langle \frac{1}{b_n} \frac{\partial}{\partial b_n} \ln w(b_n) \right\rangle \quad (2)$$

$\mathbf{r}_n(t)$ – радиус-вектор, описывающий положение n -го выделенного атома, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, ζ – локальный коэффициент вязкого трения, $\mathbf{b}_n(t) = \mathbf{r}_{n+1}(t) - \mathbf{r}_n(t)$ – вектор, соединяющий концы n -го сегмента цепи, $\mathbf{F}_n^L(t)$ – стохастическая сила Ланжевена, $w(b_n)$ – функция распределения n -го сегмента цепи, а $\langle \dots \rangle$ означает усреднение с функцией $w(b_n)$.

Уравнения (1) отличаются от классических раузовских уравнений

$$\dot{\mathbf{r}}_n(t) = \frac{k_B T}{\zeta} \frac{3}{\langle b^2 \rangle} (\mathbf{r}_{n+1} + \mathbf{r}_{n-1} - 2\mathbf{r}_n) + \frac{1}{\zeta} \mathbf{F}_n^L(t) \quad (3)$$

во-первых, иным видом коэффициента в линейной части силы связи, который совпадает с раузовским в случае гауссового распределения сегментов, во-вторых, более сложной структурой стохастической силы, включающей как внешний по отношению к цепи шум, аналогичный стохастической силе в модели Рауза, так и внутренний конфигурационный шум, связанный с флуктуациями нелинейных слагаемых силы связи сегментов. В предположении о сходстве свойств обычной стохастической силы Ланжевена и стохастической силы, полученной в модифицированных уравнениях движения, эти уравнения линеаризуются, и спектр времен релаксации линеаризованных уравнений оказывается похожим на раузовский, отличие от соответствующих раузовских времен состоит лишь в численном коэффициенте, точное значение которого зависит от вида потенциала связи.

Дальнейший анализ уравнений движения показал, что на коротких временах вне зависимости от конкретного вида потенциала связи скорости релаксации нормальных мод совпадают с раузовскими. Аналогичный результат получается и при использовании предположения динамического самосогласования, в этом случае скорости релаксации совпадают с раузовскими на любых временах.

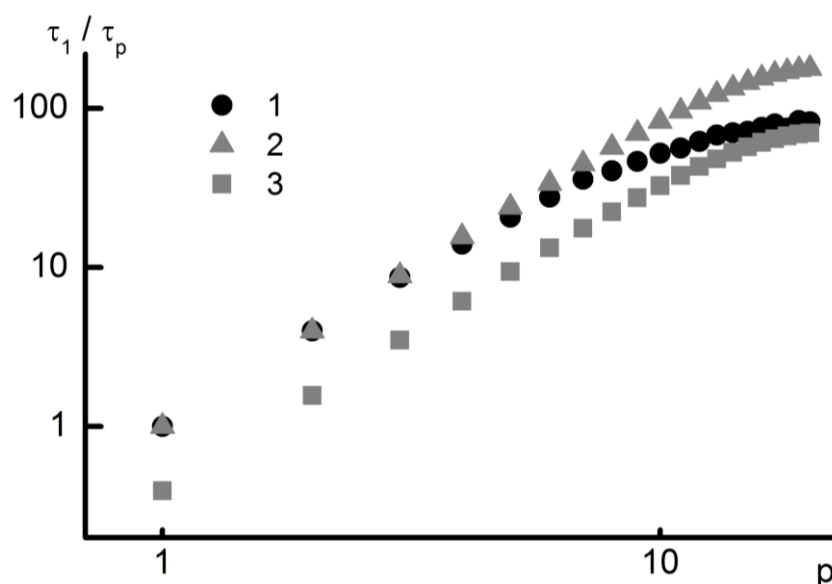


Рисунок 1. Зависимость скоростей релаксации (обратных времен релаксации) нормальных мод от номера обобщенной координаты для цепей длиной 20 сегментов: 1 – результат моделирования цепей Френкеля, 2 – классический результат для модели Рауза, 3 – зависимость, полученная на основе линеаризованных уравнений движения.

Дальнейшее аналитическое исследование проблемы провести, к сожалению, не удалось, поэтому дальнейшее изучение основано на компьютерном моделировании. Результаты моделирования цепей Френкеля длиной 20 сегментов подтвердили вывод о том, что на коротких временах скорости релаксации нормальных мод совпадают с раузовскими. Кроме того, результаты моделирования позволяют предположить, что скорости релаксации линеаризованных уравнений и модели Рауза являются граничными значениями скоростей релаксации нормальных мод цепи (рис. 1), причем скорости релаксации длинноволновых мод оказываются близкими к раузовским, в то время как скорости релаксации коротковолновых мод напротив близки к спектру линеаризованных уравнений.

Полученные результаты объясняют успех модели Рауза в описании свойств полимерных расплавов с относительно небольшой молекулярной массой: линейная часть уравнений движения дает качественно такие же результаты как и модель Рауза, что позволяет применять ее для удовлетворительного описания экспериментальных данных даже на масштабах длин порядка 10 \AA , когда

жесткость цепи не позволяет использовать предположение о гауссовом характере распределения концов сегмента. Этим же хотя бы частично объясняются численные расхождения длины сегмента, извлекаемой из статических экспериментов, и среднеквадратичного расстояния между концами сегмента, вычисляемого на основе динамических данных: обеим величинам соответствует один и тот же фрагмент полимерной цепи, но они отражают различные его характеристики. Из-за этого при формальном применении классической модели Рауза число «динамических» сегментов оказывается меньше числа «статических», что качественно согласуется с экспериментальными данными, в которых длина сегмента извлеченная из динамических экспериментов всегда оказывается меньше длины сегмента, вычисленной на основе статических данных.

Третья глава диссертации посвящена исследованию относительного вклада локальных и нелокальных флуктуаций внутрисегментных спин-спиновых взаимодействий в скорость спин-решеточной релаксации. Как показывают экспериментальные исследования [32,33] именно внутрисегментные взаимодействия определяют вид закона дисперсии скорости спин-решеточной релаксации в высокочастотной области, а остальные внутримолекулярные и межмолекулярные взаимодействия сказываются на нем в небольшой степени. Это позволяет теоретически исследовать связанные со спин-решеточной релаксацией свойства полимерных расплавов в высокочастотной области на основе одного лишь внутрисегментного вклада. Для этого в данной главе на основе формализма проекционных операторов Цванцига-Мори в гамильтониане спин-спинового взаимодействия выделены две части: часть, связанная с локальными флуктуациями, пространственный масштаб которых меньше размера сегмента, и часть, связанная с нелокальными флуктуациями, масштаб которых имеет порядок размера сегмента и больше. Полученный «нелокальный» эффективный гамильтониан внутрисегментного спин-спинового взаимодействия имеет вид:

$$\hat{H}^b = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{\langle b^4 \rangle_s} \sum_{n;i < j} S_{ij} \left\langle \frac{b_n^2}{r_{n;i,j}^3} \right\rangle_s \left\{ (\hat{\mathbf{I}}_{n;i} \hat{\mathbf{I}}_{n;j}) \mathbf{b}_n^2 - 3 (\hat{\mathbf{I}}_{n;i} \mathbf{b}_n) (\hat{\mathbf{I}}_{n;j} \mathbf{b}_n) \right\} \quad (4)$$

где γ – гиромагнитное отношение, \hbar – постоянная Планка, $\langle b^4 \rangle_s = \int b^4 p_s(b) db = \text{const}$ ($p_s(b)$ – одинаковая для всех сегментов цепи функция распределения длины сегмента), i и j – номера спинов, n – номер сегмента, $\mathbf{r}_{n;i,j}$ – вектор, соединяющий рассматриваемые спины, $\hat{\mathbf{I}}_{n,i}$, $\hat{\mathbf{I}}_{n,j}$ – спиновые операторы, S_{ij} – параметр спин-сегментного взаимодействия пары спинов i и j , задаваемый соотношением:

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left\langle \frac{3(\mathbf{e}_{p;i,j} \cdot \mathbf{n}_p)^2 - 1}{r_{p;i,j}^3} b_p^2 \right\rangle_s \left\langle \frac{b_p^2}{r_{p;i,j}^3} \right\rangle_s^{-1} \quad (5)$$

где $\mathbf{n}_p = \mathbf{b}_p / b_p$ – единичный вектор, ориентированный вдоль вектора, соединяющего концы сегмента, $\mathbf{e}_{p;i,j} = \mathbf{r}_{p;i,j} / r_{p;i,j}$ – единичный вектор, ориентированный вдоль вектора, соединяющего спины i и j .

Гамильтониан (4) был использован для получения точной частотной зависимости соответствующего вклада в скорость спин-решеточной релаксации:

$$\frac{1}{T_1^b} \equiv w^b = \frac{M_2^b}{N \langle b^4 \rangle_s} \sum_n \int_0^\infty dt \left\{ \cos(\omega t) \langle b_{n,z}(t) b_n^+(t) b_{n,z}(0) b_n^-(0) \rangle + \right. \quad (6)$$

$$\left. + \cos(2\omega t) \langle (b_n^+(t))^2 (b_n^-(0))^2 \rangle \right\}$$

где $b_n^\pm(t) = b_{n,x}(t) \pm i b_{n,y}(t)$, а параметр M_2^b , равный

$$M_2^b = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{3\gamma^4 \hbar^4 I(I+1)}{N_s} \sum_{i < j} \frac{S_{ij}^2}{\langle b^4 \rangle_s} \left\langle \frac{b_p^2}{r_{p;i,j}^3} \right\rangle_s \quad (7)$$

где N_s – число резонирующих спинов в сегменте, характеризует интенсивность внутрисегментных диполь-дипольных спиновых взаимодействий

В высокочастотной области ($10^6 - 10^8$ Гц) все модели динамики полимерных систем предсказывают степенной характер частотной зависимости, задаваемой соотношением (6). С учетом постоянства вклада

локальных флуктуаций на всех частотах ЯМР-релаксометрии полный вклад внутрисегментных взаимодействий в скорость спин-решеточной релаксации можно представить в виде

$$\frac{1}{T_1(\nu)} = C_\nu \cdot \nu^{-\alpha} + w_\infty^{loc}. \quad (8)$$

Это соотношение позволяет на основе экспериментальных данных оценить относительные роли локальных и нелокальных флуктуаций во внутрисегментном вкладе в скорость спин-решеточной релаксации. Проведенный анализ показывает, что относительный вклад локальных флуктуаций на частотах $10^6 - 10^8$ Гц не превышает 10-15% и убывает с уменьшением частоты. Малость вклада локальных флуктуаций позволяет в первом приближении пренебречь им на частотах $\nu < 10^8$ Гц, то есть практически во всем диапазоне исследований ЯМР-релаксометрии. С учетом этого соотношение (6) и входящие в него корреляционные функции могут быть использованы для анализа динамических свойств полимерного расплава, связанных со спин-решеточной релаксацией при теоретическом рассмотрении или анализе результатов компьютерного моделирования.

В четвертой главе диссертации исследованы свойства модельных расплавов полимерных цепей длиной 100 и 400 сегментов, ограниченных прямой цилиндрической порой, и проведено их сравнение со свойствами расплавов в пространстве без ограничений. Для проверки предположения о том, что изменение динамики расплавов, заключенных в пору, по сравнению со свободными связано с кооперативным эффектом, были изучены две модельные системы. В Модели 1 взаимодействие несвязанных непосредственно сегментов цепи и сегментов различных цепей описывалось стандартным потенциалом Леннард-Джонса. В Модели 2 взаимодействие сегмента с окружением моделировалось силой вязкого трения и стохастической силой, в такой системе никаких корреляций между различными цепями не существует и коллективные эффекты, в отличие от Модели 1, невозможны. В качестве основных изучаемых величин в данной главе выбраны автокорреляционные функции, определяющие

частотную зависимость внутрисегментного вклада в скорость спин-решеточной релаксации (см (6)) – корреляционные функции парных произведений компонент вектора, соединяющего концы сегмента $C_{\alpha\beta}(t) = \langle b_{\alpha}(t)b_{\beta}(t)b_{\alpha}(0)b_{\beta}(0) \rangle$, где $\alpha, \beta = x, y, z$. Исследование, проведенное в данной главе, основано на сравнении временных зависимостей автокорреляционных функций двух перпендикулярных оси поры компонент вектора сегмента $C_{xy}(t)$ и автокорреляционных функций параллельной и одной из перпендикулярных оси поры компонент $C_{z\perp}(t)$ (где $\perp = x, y$), свойства которых сравниваются для полимерных расплавов в неограниченном пространстве и в прямых цилиндрических порах с диаметрами 6 – 12 длин сегмента. В Модели 2 влияние ограничений состоит в небольшом ускорении релаксации $C_{xy}(t)$ по сравнению с $C_{z\perp}(t)$ и аналогичной зависимостью в неограниченном пространстве (рис. 2). Это отличие обусловлено непосредственным взаимодействием сегментов со стенками поры, что подтверждается значительным уменьшением различий корреляционных функций с ростом диаметра поры. В Модели 1 влияние ограничений проявляется не в ускорении как в Модели 2, а в замедлении релаксации функций $C_{xy}(t)$ по сравнению с $C_{z\perp}(t)$ и аналогичной зависимостью в неограниченном объеме (рис. 3), причем это замедление слабо зависит от диаметра поры. Замедление релаксации $C_{xy}(t)$ наблюдается уже на временах порядка нескольких характерных времен сегментальной релаксации τ_s , когда среднеквадратичные смещения сегментов намного меньше размера ограничений. Так как отличие двух рассмотренных моделей сводится лишь к принципиальной возможности существования в них кооперативных эффектов, наблюдаемый в Модели 1 эффект может иметь только коллективный характер.

Далее для большей наглядности в этой же главе проведено сравнение корреляционных функций $C_{\alpha\beta}(t)$ с более простыми функциями $c_{\alpha}(t) = \langle b_{\alpha}(t)b_{\alpha}(0) \rangle$. Для Модели 1 и модельных расплавов в пространстве без

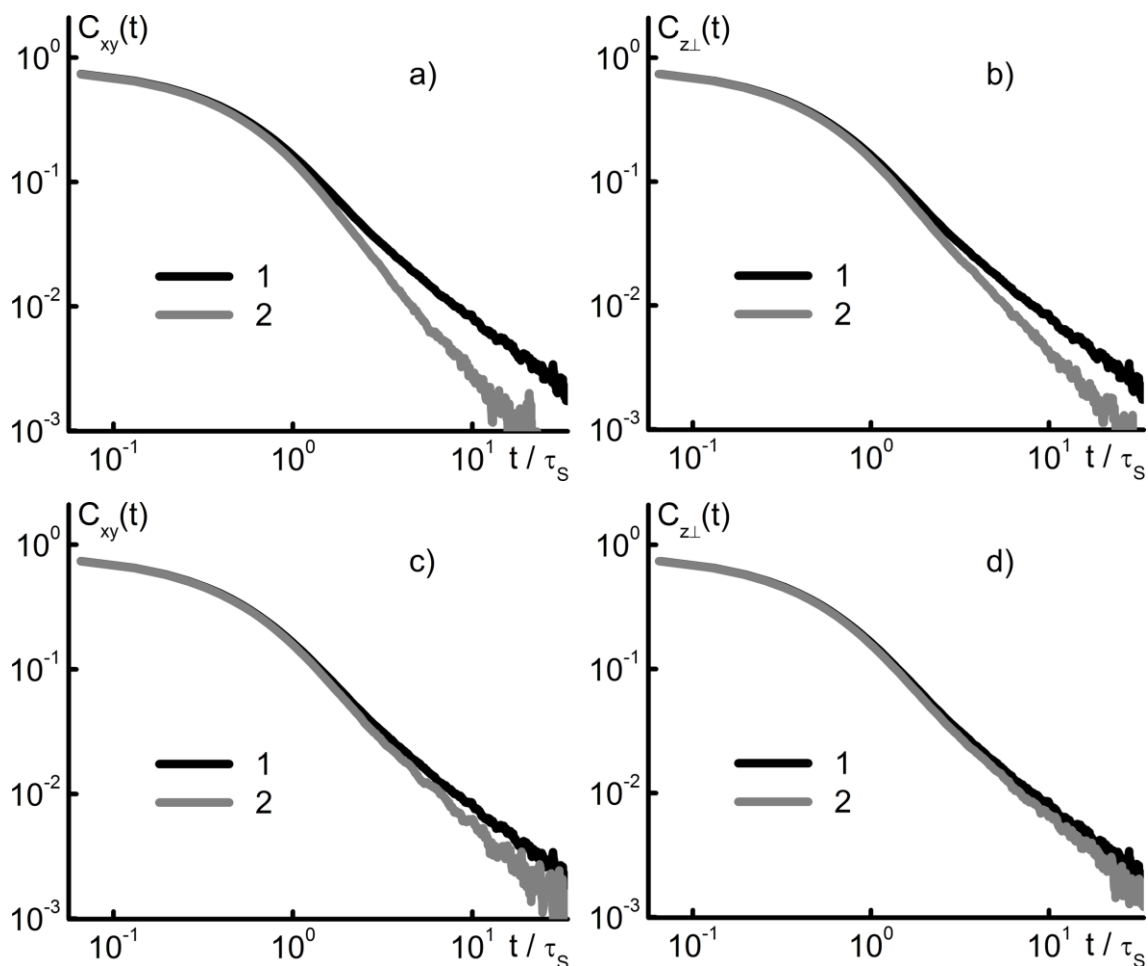


Рисунок 2. Модель 2. Длина цепи 100 сегментов. Динамические корреляционные функции компонент вектора, соединяющего концы сегмента. На всех графиках 1 – корреляционная функция двух различных компонент вектора, соединяющего концы сегмента, в неограниченном объеме $C_{\alpha\beta}(t)$; зависимости 2 соответствуют корреляционным функциям, вычисленным для систем в поре: а) – корреляционная функция двух перпендикулярных оси поры компонент вектора, соединяющего концы сегмента, $C_{xy}(t)$ в поре диаметром 6 сегментов; б) – корреляционная функция параллельной и одной из перпендикулярных оси поры компонент вектора, соединяющего концы сегмента, $C_{z\perp}(t)$ в поре диаметром 6 сегментов; в) – корреляционная функция двух перпендикулярных оси поры компонент вектора, соединяющего концы сегмента, $C_{xy}(t)$ в поре диаметром 12 сегментов; д) – корреляционная функция параллельной и одной из перпендикулярных оси поры компонент вектора, соединяющего концы сегмента, $C_{z\perp}(t)$ в поре диаметром 12 сегментов.

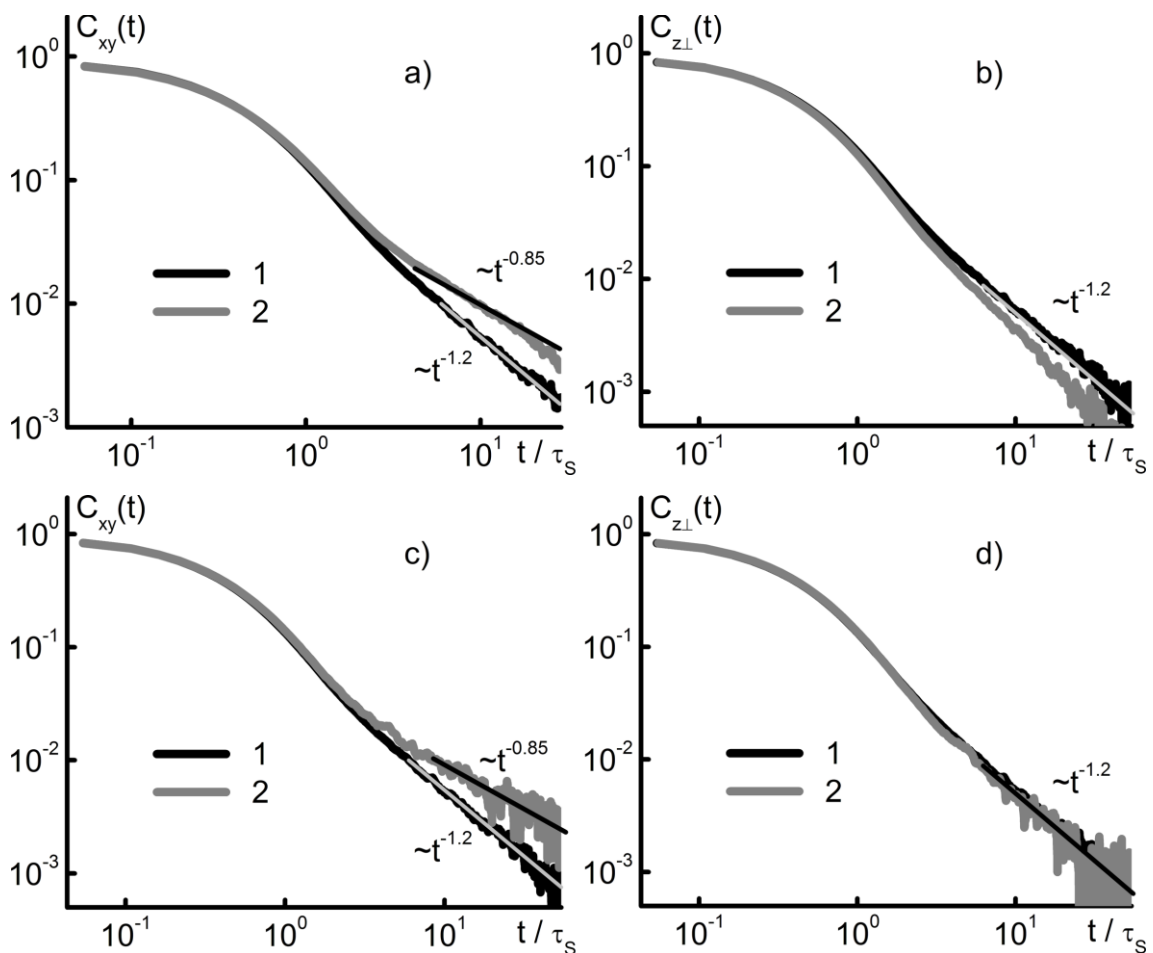


Рисунок 3. Модель 1. Длина цепи 100 сегментов. Динамические корреляционные функции компонент вектора, соединяющего концы сегмента. На всех графиках 1 – корреляционная функция двух различных компонент вектора, соединяющего концы сегмента, в неограниченном объеме $C_{\alpha\beta}(t)$; зависимости 2 соответствуют корреляционным функциям, вычисленным для систем в поре: а) – корреляционная функция двух перпендикулярных оси поры компонент вектора, соединяющего концы сегмента, $C_{xy}(t)$ в поре диаметром 6 сегментов; б) – корреляционная функция параллельной и одной из перпендикулярных оси поры компонент вектора, соединяющего концы сегмента, $C_{z\perp}(t)$ в поре диаметром 6 сегментов; в) – корреляционная функция двух перпендикулярных оси поры компонент вектора, соединяющего концы сегмента, $C_{xy}(t)$ в поре диаметром 12 сегментов; д) – корреляционная функция параллельной и одной из перпендикулярных оси поры компонент вектора, соединяющего концы сегмента, $C_{z\perp}(t)$ в поре диаметром 12 сегментов.

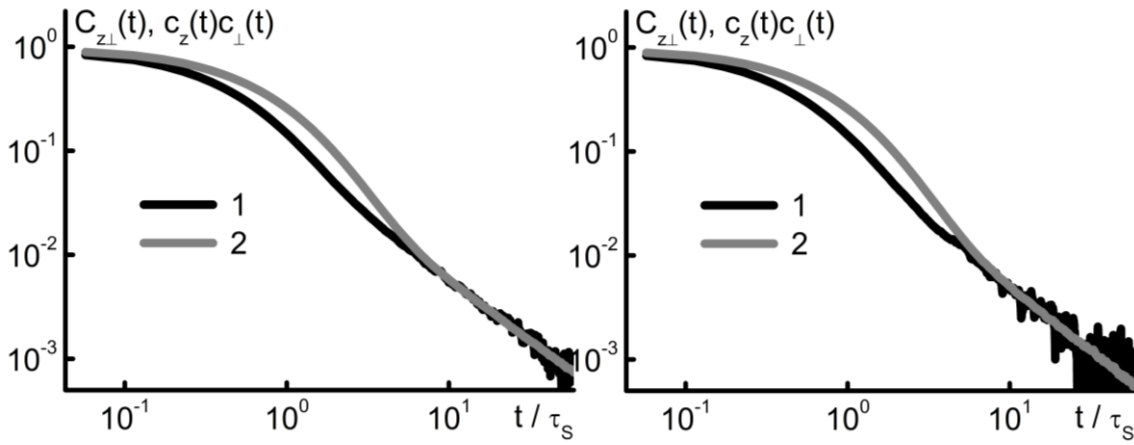


Рисунок 4. Модель 1. Длина цепи 100 сегментов. Динамическая корреляционная функция параллельной и одной из перпендикулярных оси поры компонент вектора, соединяющего концы сегмента, $C_{z\perp}(t)$ (1) и произведение бинарных корреляционных функций $c_z(t)c_{\perp}(t)$ (2). На левом графике приведена зависимость для неограниченного пространства, на правом для поры диаметром 12 сегментов.

ограничений, начиная со времен порядка нескольких τ_s , выполняется соотношение $C_{z\perp}(t) \approx c_z(t)c_{\perp}(t)$ (рис. 4), что соответствует изотропному характеру динамики сегментов. Однако поведение автокорреляционных функций $C_{xy}(t)$ существенно иное: даже на временах порядка нескольких десятков τ_s $C_{xy}(t) \approx B \cdot c_{\perp}(t)$ (рис. 5), то есть $C_{xy}(t) > c_x(t)c_y(t) = c_{\perp}^2(t)$. Такое поведение объясняется анизотропией движения, порожденной коллективными взаимодействиями. Важно отметить, что такая картина сходна с результатами модели рептаций [4], которая использовалась при первоначальной интерпретации эффекта корсета, но сходство лишь частичное, так как в модели рептаций временные зависимости корреляционных функций $C_{z\perp}(t)$ и $C_{xy}(t)$ должны совпадать, чего не наблюдается для полученных в ходе моделирования зависимостей. Более того, различия в динамике этих функций носят не только количественный, но и качественный характер: $C_{xy}(t) \approx B \cdot c_{\perp}(t)$, что совпадает с предсказаниями модели рептаций, но $C_{z\perp}(t) \approx c_z(t)c_{\perp}(t)$, что соответствует результатам изотропных моделей динамики полимерных расплавов.

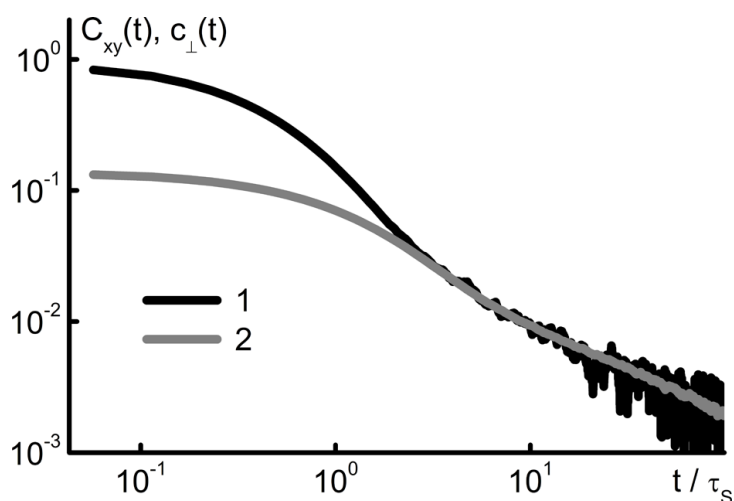


Рисунок 5. Модель 1. Длина цепи 100 сегментов. Динамическая корреляционная функция двух перпендикулярных оси поры компонент вектора, соединяющего концы сегмента, $C_{xy}(t)$ в поре диаметром 12 сегментов (1) и функция пропорциональная бинарной корреляционной функции компоненты вектора, соединяющего концы сегмента, перпендикулярной оси поры, $B \cdot c_{\perp}(t)$ (2), коэффициент пропорциональности $B = 0.14$.

Полученные в четвертой главе результаты качественно согласуются с экспериментальными результатами, полученными методами ЯМР-релаксометрии на частотах 0.1 – 100 МГц [16,17,24,28] и указывают на начало коллективного эффекта корсета. К сожалению, точное воспроизведение экспериментальных результатов в компьютерном эксперименте представляет значительную проблему из-за неизбежного использования огрубленных моделей цепи. Кроме того, поскольку эффект корсета тесно связан с отражением акустических волн от стенок пор, динамика системы может сильно зависеть от геометрии пространственных ограничений (например, от формы поры, степени шероховатости ее стенок и тд.), на что возможно указывают экспериментальные результаты [23].

В специальном разделе диссертации – «Заключение» приведены результаты, выносимые на защиту.

СПИСОК РАБОТ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- 1) Шакиров Т. М. Компьютерное моделирование влияния коллективных эффектов на динамику полимерного расплава в прямой цилиндрической поре: наблюдение начальной стадии эффекта корсета / Т. М. Шакиров, Н. Ф. Фаткуллин, П. Г. Халатур, S. Stapf, R. Kimmich // Высокомолекулярные соединения, Серия А. – 2012. – Т. 54, N 5. – С. 1 – 8.
- 2) Фаткуллин Н. Ф. Почему модель Рауза удовлетворительно описывает динамические свойства полимерных расплавов при молекулярных массах, меньших критической? / Н. Ф. Фаткуллин, Т. М. Шакиров, Н. А. Балакирев // Высокомолекулярные соединения, Серия А. – 2009. – Т. 52, N 1. – С. 67 – 76.
- 3) Gubaidullin A. Spin–lattice relaxation dispersion in polymers: Dipolar-interaction components and short- and long-time limits / A. Gubaidullin, T. Shakirov, N. Fatkullin, R. Kimmich // Solid State Nuclear Magnetic Resonance. – 2009. – V. 35, N 3. – P. 147 – 151.
- 4) Шакиров Т. М. Компьютерное моделирование динамики полимерного расплава в системе с ограничениями / Т. М. Шакиров, Н. Ф. Фаткуллин, R. Kimmich // Структура и динамика молекулярных систем. Сборник статей XV Всероссийской конференции. – Йошкар-Ола, 2008. – Т. 3. – С. 92 – 95.
- 5) Shakirov T. Computer simulation of dynamical properties polymer melt confined in cylindrical pore / T. Shakirov, N. Fatkullin, P. Khalatur, R. Kimmich // 6th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems. List of Abstracts. – Rome, 2009. – P. 31 – 32.
- 6) Gubaydullin A. Spin-lattice relaxation dispersion in polymers: intrachain and interchain contributions, dipolar-interaction components / A Gubaydullin, T. Shakirov, N. Fatkullin, R. Kimmich // 6th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems. List of Abstracts. – Rome, 2009. – P. 174.
- 7) Шакиров Т. М. Компьютерное моделирование динамических свойств полимерного расплава, помещенного в цилиндрическую пору /

Т. М. Шакиров, Н. Ф. Фаткуллин, П. Г. Халатур, Р. Киммич // Структура и динамика молекулярных систем: Сборник тезисов всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи. – Казань, 2009. – С. 60.

- 8) Шакиров Т. М. Компьютерное моделирование динамических свойств полимерного расплава, помещенного в цилиндрическую пору / Т. М. Шакиров, Н. Ф. Фаткуллин, П. Г. Халатур // Структура и динамика молекулярных систем: Сборник тезисов докладов и сообщений на XVII Всероссийской конференции. – Уфа, 2010. – С. 226.
- 9) Шакиров Т. М. Компьютерное моделирование динамических свойств полимерного расплава, помещенного в цилиндрическую пору / Т. М. Шакиров, Н. Ф. Фаткуллин, П. Г. Халатур, Р. Киммич // Структура и динамика молекулярных систем. Сборник статей. – Уфа, 2010. – Т. 17. – Часть 1. – С. 194 – 197.
- 10) Shakirov T. Computer simulation of dynamical properties of polymer melt confined in cylindrical pore / T. Shakirov, N. Fatkullin, P. Khalatur, R. Kimmich // International soft matter conference 2010. Book of Abstracts. – Granada, 2010. – P. 626.
- 11) Shakirov T. Computer simulation of dynamical properties of polymer melt confined in cylindrical pore / Theory and Computer Simulation of Polymers: New Developments. International Workshop. Book of Abstracts. – Moscow, 2010. – P. 87.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Rouse P. E. A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers / P. E. Rouse // Journal of Chemical Physics. – 1953. – V. 21. – P. 1272 – 1280.
- [2] Kimmich R. Polymer Chain Dynamics and NMR / R. Kimmich, N. Fatkullin // Advances in Polymer Science. – 2004. – V. 170. – P. 1 – 113.

- [3] Готлиб Ю. Я. Физическая кинетика макромолекул / Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, Ю. Е. Светлов. – Ленинград: Химия, 1986. – 90 С.
- [4] Doi M. The Theory of Polymer Dynamics / M. Doi, S. F. Edwards. – Oxford: Clarendon Press, 1986. – 391 P.
- [5] de Gennes P. G. Scaling Concepts in Polymer Physics / P. G. de Gennes. – Cornell: Cornell University Press, 1979. – 324 P.
- [6] Schweizer K. S. Microscopic theory of the dynamics of polymeric liquids: General formulation of a mode–mode - coupling approach / K. S. Schweizer // Journal of Chemical Physics. – 1989. – V. 91, N 9. – P. 5802 – 5821.
- [7] Ferry J. D. Viscoelastic Properties of Polymers / J. D. Ferry – Toronto: John Wiley and Sons, 1980. – 672 P.
- [8] Graessley W. W. Entangled linear, branched and network polymer systems – Molecular theories / W. W. Graessley // Advances in Polymer Science. – 1982. – V. 47. – P. 67 – 117.
- [9] Балабаев Н. К. Молекулярная динамика полимерной цепи из взаимодействующих звеньев. Времена релаксации / Н. К. Балабаев, Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, И. М. Неелов // Высокомолекулярные соединения, Серия А. – 1978. – Т. 20, N 10. – P. 2194 – 2201.
- [10] Skolnick J. Dynamics of Dense Polymer Systems: Computer Simulations and Analytic Theories / J. Skolnick, A. Kolinski // Advances in Chemical Physics. – 1990. – V. 78. – P. 223 – 278.
- [11] Kremer K. Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular - dynamics simulation / K. Kremer, G. S. Grest // Journal of Chemical Physics. – 1990. – V. 92, N 8. – P. 5057 – 5087.
- [12] Binder K. Monte Carlo simulations of polymer dynamics: Recent advances / K. Binder, W. Paul // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 1997. – V. 35. – N 1. – P. 1 – 31.
- [13] Shaffer D. S. Effects of chain topology on polymer dynamics: Configurational relaxation in polymer melts / D. S. Shaffer // Journal of Chemical Physics. – 1995. – V. 103, N 2. – P. 761 – 772.

- [14] Krzaczkowska J. NMR dispersion studies of poly (ethylene oxide)/sodium montmorillonite nanocomposites / J. Krzaczkowska, M. Strankowski, S. Jurga, K. Jurga, A. Pietraszko // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2010. – V. 356, N 20-22. – P. 945 – 951.
- [15] Kimmich R. Field-cycling NMR relaxometry of polymers confined to artificial tubes: verification of the exponent $3/4$ in the spin–lattice relaxation dispersion predicted by the reptation model / R. Kimmich, R.-O. Seitter, U. Beginn, M. Möller, N. Fatkullin // *Chemical Physics Letters*. – 1999. – V. 307, N 3-4. – P. 147 – 152.
- [16] Fischer E. Segment diffusion in polymers confined in nanopores: A fringe-field NMR diffusometry study / E. Fischer, R. Kimmich, U. Beginn, M. Möller, N. Fatkullin // *Physical Review E*. – 1999. – V. 59, N 4. – P. 4079 – 4084.
- [17] Mattea C. The “corset effect” of spin-lattice relaxation in polymer melts confined in nanoporous media / C. Mattea, N. Fatkullin, E. Fischer, U. Beginn, E. Anzardo, M. Kroutieva, R. Kimmich // *Applied Magnetic Resonance*. – 2004. – V. 27, N 3-4. – P. 371 – 381.
- [18] Kausik R. Confinement effect of chain dynamics in micrometer thick layers of a polymer melt below the critical molecular weight / R. Kausik, C. Mattea, N. Fatkullin, R. Kimmich // *Journal of Chemical Physics*. – 2006. – V. 124. – P. 114903-(1-5).
- [19] Kausik R. Chain dynamics in mesoscopically confined polymer melts. A field-cycling NMR relaxometry study / R. Kausik, C. Mattea, R. Kimmich, N. Fatkullin // *The European Physical Journal. Special Topics*. – 2007. – V. 141, N 1. – P. 235 – 241.
- [20] Fatkullin N. Cooperative polymer dynamics under nanoscopic pore confinements probed by field-cycling NMR relaxometry / N. Fatkullin, R. Kausik, R. Kimmich // *Journal of Chemical Physics*. – 2007. – V. 126. – P. 094904-(1-8).
- [21] Kimmich R. Comment on “Neutron scattering study of the dynamics of the polymer melt under nanoscopic confinement” [J. Chem. Phys. 131, 174901

(2009)] / R. Kimmich, N. Fatkullin // Journal of Chemical Physics. – 2011. – V. 134. – P. 057101-(1-4).

- [22] Krutyeva M. Neutron scattering study of the dynamics of a polymer melt under nanoscopic confinement / M. Krutyeva, J. Martin, A. Arbe, J. Colmenero, C. Mijangos, G. J. Schneider, T. Unruh, Y. Su, D. Richter // Journal of Chemical Physics. – 2009. – V. 131. – P. 174901-(1-11).
- [23] Ok S. Confinement Effects on Chain Dynamics and Local Chain Order in Entangled Polymer Melts / S. Ok, M. Steinhart, A. Şerbescu, C. Franz, F. Vaca-Chávez, K. Saalwächter // Macromolecules. – 2010. – V. 43, N 10. – P. 4429 – 4434.
- [24] Beginn U. Controlled preparation of nanometer-sized supramolecular cylinders of poly(ethylene oxide) embedded in methacrylate matrices / U. Beginn, E. Fischer, T. Pieper, F. Mellinger, R. Kimmich, M. Möller // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2000. – V. 38, N 11. – P. 2041 – 2056.
- [25] Fischer E. Field-gradient NMR diffusometry in poly(ethylene oxide) melts confined to nanoscopic pores of solid methacrylate matrices / E. Fischer, U. Beginn, N. Fatkullin, R. Kimmich // Magnetic Resonance Imaging. – 2005. – V. 23, N 2. – P. 379 – 381.
- [26] Kimmich R. Anisotropy of the Segment Mobility versus Self- and Pair-Correlation Functions in Polymer Melts under Mesoscopic Confinement / R. Kimmich, N. Fatkullin // Macromolecules. – 2010. – V. 43. – P. 9821 – 9827.
- [27] Hofmann M. Polymer Dynamics of Polybutadiene in Nanoscopic Confinement As Revealed by Field Cycling ^1H NMR / M. Hofmann, A. Herrmann, S. Ok, C. Franz, D. Kruk, K. Saalwächter, M. Steinhart, E. A. Rössler // Macromolecules. – 2011. – V. 44, N. 11. – P. 4017 – 4021.
- [28] Fatkullin N. The confined-to-bulk dynamics transition of polymer melts in nanoscopic pores of solid matrices with varying pore diameter / N. Fatkullin, R. Kimmich, E. Fischer, C. Mattea, U. Beginn, M. Kroutieva // New Journal of Physics. – 2004. – V. 6. – P. 46 – 56.

- [29] Kariyo S. From a Simple Liquid to a Polymer Melt: NMR Relaxometry Study of Polybutadiene / S. Kariyo, C. Gainaru, H. Schick, A. Brodin, V. N. Novikov, E. A. Rössler // *Physical Review Letters*. – 2006. – V. 97, N 20. – P. 207803-(1-4).
- [30] Kariyo S. From Simple Liquid to Polymer Melt. Glassy and Polymer Dynamics Studied by Fast Field Cycling NMR Relaxometry: Low and High Molecular Weight Limit / S. Kariyo, A. Brodin, C. Gainaru, A. Herrmann, H. Schick, V. N. Novikov, E. A. Rössler // *Macromolecules*. – 2008. – V. 41, N 14. – P. 5313 – 5321.
- [31] Kariyo S. From Simple Liquid to Polymer Melt. Glassy and Polymer Dynamics Studied by Fast Field Cycling NMR Relaxometry: Rouse Regime / S. Kariyo, A. Brodin, C. Gainaru, A. Herrmann, J. Hintermeyer, H. Schick, V. N. Novikov, E. A. Rössler // *Macromolecules*. – 2008. – V. 41, N 14. – P. 5322 – 5332.
- [32] Kehr M. Molecular diffusion on a time scale between nano- and milliseconds probed by field-cycling NMR relaxometry of intermolecular dipolar interactions: Application to polymer melts / M. Kehr, N. Fatkullin, R. Kimmich // *Journal of Chemical Physics*. – 2007. – V. 126, N 9. – P. 094903-(1-8).
- [33] Kehr M. Deuteron and proton spin-lattice relaxation dispersion of polymer melts: Intrasegment, intrachain, and interchain contributions / M. Kehr, N. Fatkullin, R. Kimmich // *Journal of Chemical Physics*. – 2007. – V. 127, N 8. – P. 084911-(1-8).

Автор диссертации выражает благодарность профессору П. Г. Халатуру, по существу являющемуся научным консультантом настоящей диссертации, за важные консультации, обсуждение и полезные советы по проблемам компьютерного моделирования, профессору Н. Ф. Фаткуллину за ценные замечания и многочисленные обсуждения, профессору З. Штапфу и доктору К. Матеа за обсуждение и техническую помощь. Автор благодарит фонд DAAD и Министерство образования и науки России за частичную поддержку настоящего исследования в рамках совместной программы «Михаил Ломоносов II», а также фонд РФФИ за поддержку исследований в рамках проектов № 07-03-00222-а «Теория ЯМР релаксации, динамика полимерных расплавов и эффект корсета» и № 10-03-00739-а «Роль межмолекулярных магнитных диполь-дипольных взаимодействий в низкочастотном протонном ЯМР полимерных расплавов».